

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Ho-Jin KWEON, et al.

Application No.: To be assigned

Group Art Unit: To be assigned

Filed: February 12, 2002

Examiner: To be assigned

For: POSITIVE ELECTRODE FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES AND METHOD
OF THE SAME



**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s)
herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No. 2001-17299

Filed: April 2, 2001

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing
date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the
requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

Date: February 12, 2002

By: 

Michael D. Stein
Registration No. 37,240

700 11th Street, N.W., Ste. 500
Washington, D.C. 20001
(202) 434-1500



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2001년 제 17299 호
Application Number PATENT-2001-0017299

출원 년 월 일 : 2001년 04월 02일
Date of Application APR 02, 2001

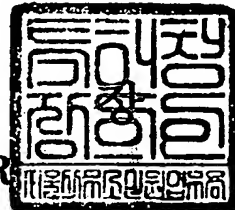
출원 인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2001 년 12 월 13 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2001.04.02
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 양극 및 그의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김은진
【대리인코드】	9-1998-000134-0
【포괄위임등록번호】	2000-041944-2
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권호진
【성명의 영문표기】	KWEON, Ho Jin
【주민등록번호】	640516-1047719
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	서준원
【성명의 영문표기】	SUH, Jun Won
【주민등록번호】	691007-1011416
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 508번지
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

이상원

【성명의 영문표기】

LEE, Sang Won

【주민등록번호】

660611-1575710

【우편번호】

330-300

【주소】

충청남도 천안시 성성동 508번지

【국적】

KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인

김은진 (인) 대리인

김원호 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

6 면 6,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 항 0 원

【합계】

35,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 이 양극은 전류 집전체, 이 전류 집전체 위에 도포되고, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층 및 이 양극 활물질 층 위에 형성되고, 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 표면처리층을 포함한다. 상기 양극은 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 조성물을 전류 집전체에 코팅하고, 상기 코팅된 전류 집전체를 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고, 얻어진 전류 집전체를 건조하는 공정으로 제조된다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극은 표면에 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 표면처리 층이 형성되어 있어, 충방전 특성, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이, 특히 고율에서 우수하게 나타났다. 또한, 상기 양극을 제조하는 방법이 매우 간단한 공정을 이용하므로 경제적으로 우수한 물성을 갖는 양극을 제조할 수 있어, 대량 생산이 용이하다.

【대표도】

도 1

【색인어】

금속수산화물, 양극, 리튬이차전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 양극 및 그의 제조 방법{POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 양극의 충방전 속도에 따른 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예의 방법으로 제조된 양극의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> [산업상 이용 분야]

<4> 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 용량 특성(capability), 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

<5> [종래 기술]

<6> 리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머

전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

<7> 이러한 리튬 이차 전지는 평균 방전 전위가 3.7V, 즉 4V대의 전지로서 3C이라 일컬어지는 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다.

<8> 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다. 특히, 최근에는 탄소계 물질의 용량을 증가시키기 위하여 탄소계 물질에 보론을 첨가하여 보론 코팅된 그래파이트(BOC)를 제조하고 있다.

<9> 양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다. LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony사 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질로서, 전 세계에 유통되고 있는 전지의 95% 이상을 차지하고

있다. 그러나 LiCoO_2 는 가격이 비싼 단점이 있어, 이러한 LiCoO_2 를 대체하고자 하는 노력들이 많이 진행되고 있다.

<10> 이러한 양극 소재인 LiCoO_2 의 개선 중의 하나로 미국 특허 제 5,292,601 호에 Li_xMO_2 (M은 Co, Ni 및 Mn 중 적어도 하나의 원소이고, x는 0.5 내지 1임)가 기술되어 있다. 미국 특허 제 5,705,291 호에는 보론 옥사이드, 보론산, 리튬 하이드록사이드, 알루미늄 옥사이드, 리튬 알루미늄네이트, 리튬 메타보레이트, 실리콘 디옥사이드, 리튬 실리케이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물과 리티에이티드 인터칼레이션 화합물(lithiated intercalation compound)을 혼합하고, 이를 400°C 이상의 온도로 소성하여 상기 리티에이티드 인터칼레이션 화합물 표면을 산화물로 코팅하는 내용이 기술되어 있다.

<11> 그러나 여전히 용량 특성, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 양극 활물질을 개발하기 위한 연구가 진행중이다.

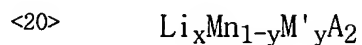
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 용량 특성, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극을 제공하는 것이다.

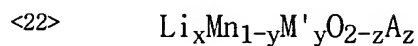
<13> 본 발명의 다른 목적은 상술한 물성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

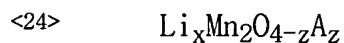
- <14> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 전류 집전체; 상기 전류 집전체에 도포되고, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층; 및 상기 양극 활물질 층위에 형성되고, 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 표면처리 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극을 제공한다.
- <15> 본 발명은 또한 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 조성물을 전류 집전체에 코팅하고; 상기 코팅된 전류 집전체를 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고; 얻어진 전류 집전체를 건조하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극의 제조 방법을 제공한다.
- <16> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <17> 본 발명은 용량 특성, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극을 간단한 공정을 이용하여 제조할 수 있는 제조 방법에 관한 것이다.
- <18> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극의 제조 방법은 먼저, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 조성물을 전류 집전체에 코팅하여 전류 집전체 표면에 활물질 층을 형성한다. 이때, 활물질 층의 두께는 목적하는 전지의 종류에 따라 조절할 수 있으며, 특별히 제한할 필요는 없다. 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 리튬 화합물을 포함한다.
- <19> [화학식 1]



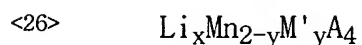
<21> [화학식 2]



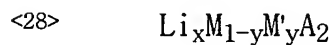
<23> [화학식 3]



<25> [화학식 4]



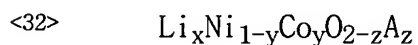
<27> [화학식 5]



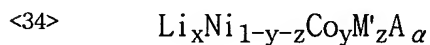
<29> [화학식 6]



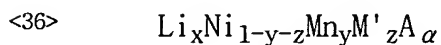
<31> [화학식 7]



<33> [화학식 8]



<35> [화학식 9]



<37> (상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 <$

$\alpha \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y,

La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

<38> 본 발명의 양극 활물질 조성물은 용매에 양극 활물질을 첨가하여 제조된다. 상기 용매로는 양극 활물질 조성물을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 N-메틸 피롤리돈을 사용할 수 있다. 상기 조성물에 포함되는 용매 및 양극 활물질의 양은 본 발명에 있어서 특별히 중요한 의미를 가지지 않으며, 단지 조성물의 코팅이 용이하도록 적절한 점도를 가지면 충분하다. 이때, 상기 양극 활물질 조성물이 도포되는 전류 집전체와의 결합력을 향상시키기 위하여 결합제(binder)를 더욱 첨가할 수도 있다. 결합제로는 일반적으로 양극 활물질 조성물에 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용할 수 있다. 또한, 도전성을 증가시키기 위한 도전제를 더욱 첨가할 수도 있다. 도전제로는 일반적으로 활물질 조성물의 도전성을 증가시킬 수 있는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 카본을 사용할 수 있다.

<39> 상기 전류 집전체로는 양극 활물질 조성물을 지지할 수 있으며, 전지 반응에 참여하지 않는 물질로 형성된 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 Al-포일(foil)을 사용할 수 있다.

<40> 양극 활물질 층이 형성된 전류 집전체를 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅한다. 이 코팅 방법으로는 침지 코팅법, 진공 함침법, 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법 등 일반적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 상술한 방법 중에서 침지 코팅법은 전류 집전체를 코팅 용액에 담그었다가 빼내어 건조하는 방법이고, 진공 함침법은 전류 집전체를 진공 챔버(chamber)와 같은 진공 장치를 이용하여 기공 속에 있는 공기를 빼낸 상태에서(즉 압력 차이를 둔 상태에서) 용액을 주입시켜 균일하고, 일정한 양이 함침될 수 있도록 하는 방법을 말한다. 일반적으로 전류 집전체를 코팅 용액에 담그었다가 빼내는 침지 코팅법이 간단하여 주로 사용된다. 침지 코팅법을 사용할 경우에는, 전류 집전체를 코팅 용액에 8시간 이내로 침지하는 것이, 전류 집전체에 리튬 이온의 탈삽입이 일어나기에 충분한 두께, 바람직하게는 1 내지 100nm의 표면처리 층을 형성시킬 수 있어 바람직하다. 상기 표면처리 층의 두께가 1nm 미만이면, 표면처리에 따른 효과가 미미하며; 두께가 100nm를 초과하면, 표면처리 층의 두께가 너무 두꺼워 Li^+ 이동이 원활하지 않아 바람직하지 않다.

<41> 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액에서 금속으로는 유기 용매 또는 물에 용해되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As 또는 Zr을 사용할 수 있다.

<42> 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액은 상기 금속 또는 금속을 포함하는 물질을 이용하여 제조되며, 사용되는 용매에 대한 이들의 용해도가 다르므로 사용 용매의 종류에 따라 사용되는 금속의 형태를 적절하게 선택하는 것은 이 분야의 통상의 지식으로 가능하다. 이를 더욱 자세히 설명하면, 상기 금속 유기 용

액은 금속, 금속 알콕사이드, 금속염, 금속산화물 등을 유기 용매에 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류하여 제조할 수 있다. 상기 금속 수용액은 금속염 또는 금속산화물을 물에 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류시켜 제조할 수 있다.

<43> 상기 코팅 용액 중 금속 유기 용액 제조시 사용가능한 유기 용매로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올, 헥산, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 에테르, 메틸렌 클로라이드, 아세톤이 있다. 상기 금속 유기 용액 중 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 프로폭사이드와 같은 금속 알콕사이드를 알코올에 용해시켜 제조한 금속 알콕사이드 용액 또는 시판되는 금속 알콕사이드 용액이 본 발명에 바람직하게 사용될 수 있다. 이러한 금속 알콕사이드 용액중, Si 알콕사이드 용액의 예로는 시판되는 테트라에틸오르토실리케이트 용액 또는 실리케이트를 에탄올에 용해하여 제조한 테트라에틸오르토실리케이트 용액이 있다. 또한, 보론을 포함하는 코팅 용액으로는 B_2O_3 또는 H_3BO_3 를 유기 용매 또는 물에 용해한 것을 사용할 수도 있고, B_2O_3 를 유기 용매 또는 물에 용해한 후, 이를 건조하여 제조된 $HB(OH)_2$ 를 유기 용매 또는 물에 용해하여 사용할 수도 있다.

<44> 상기 코팅 용액 중 금속 수용액 제조시 사용될 수 있는 금속염 또는 금속산화물의 대표적인 예로는 암모늄 바나데이트($NH_4(VO)_3$)와 같은 바나듐산염, 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 등이 있다.

<45> 금속 유기 용액 또는 금속 수용액 제조시 첨가되는 금속, 금속 알콕사이드, 금속염 또는 금속산화물의 양은 유기 용액 또는 수용액에 대하여 바람직하게는 0.1 내지 50 중량%이며, 더욱 바람직하게는 1 내지 20 중량%이다. 상기 금속, 금속 알콕사이드, 금속염 또는 금속산화물의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 상기 양극 활물질 층을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속, 금속 알콕사이드, 금속염 또는 금속 산화물의 농도가 50 중량%를 초과하면 표면처리 층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

<46> 이어서, 얻어진 전류 집전체를 건조하여 리튬 이차 전지용 양극을 제조한다. 상기 건조 공정은 상온 내지 200℃에서 1 내지 20시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 상기 건조 공정을 상온보다 낮은 온도에서 실시할 경우에는 건조 시간이 너무 오래 걸려 바람직하지 않고, 200℃를 초과하는 경우에는 목적하는 금속 하이드록사이드가 얻어지지 않으므로 바람직하지 않다. 또한, 상기 건조 시간이 1시간 미만일 경우에는 원하는 표면처리층이 형성되지 않는 문제점이 있고, 20시간을 초과하는 경우에는 표면처리층이 너무 치밀해져서 Li^+ 의 이동이 원활하지 않은 문제점이 있다.

<47> 상기 건조 공정에 따라 상기 전류 집전체 표면에 형성된 양극 활물질 층위에 있는 금속 유기 용액 또는 금속 수용액은 건조가 되면서 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시카보네이트로 변화되어 상기 양극 활물질 층 위에 비정질 또는 결정질의 표면처리 층이 형성된다. 이때 건조 공정의 조건에 따라 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시카보네이트

가 각각 또는 혼합되어 형성될 수 있다. 예를 들어 탄산가스 분위기에서 건조하면 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시카보네이트를 포함하는 표면처리 층이 형성될 수 있다.

<48> 상기 표면처리 층은 전지의 내부저항을 작게 할 수 있어 방전 전위의 하락을 적게 하여 충방전 속도(C-rate) 변화에 따른 높은 방전 전위 특성을 유지하는 특성을 나타내어, 이러한 표면 특성이 개선된 양극 활물질을 전지에 적용할 경우, 보다 우수한 사이클 수명 특성과 충방전 특성과 더불어 방전 전위 강화 특성이 나타나 전력량(power) 향상을 나타낼 것으로 기대된다.

<49> 또한, 상술한 방법은 종래 전지 제조 공정에 양극을 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하는 간단한 공정만을 추가하는 것이므로, 경제적이고 간단하게 우수한 성능의 전지를 대량 생산할 수 있다.

<50> 상술한 방법으로 제조된 리튬 이차 전지용 양극은 전류 집전체, 이 전류 집전체 표면에 도포된 양극 활물질 층 및 이 양극 활물질 층위에 형성된 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 표면처리 층을 포함한다. 상기 표면처리 층의 두께는 1 내지 100nm가 바람직하며, 상기 표면처리 층의 두께가 1nm 미만이면, 표면처리에 따른 효과가 미미하며, 두께가 100nm를 초과하면, 표면처리 층의 두께가 너무 두꺼워 Li^+ 이동이 원활하지 않아 바람직하지 않다.

<51> 본 발명에서 사용한 상기 화학식 1 내지 9의 화합물은 상업적으로 유통되는 화학식 1 내지 9의 리튬 화합물을 사용할 수 도 있고, 또는 다음과 같은 방법으로 제조된 리튬 화합물을 사용할 수 도 있다.

<52> 상기 화학식 1 내지 9의 화합물을 합성하기 위해서, 리튬염 및 금속염을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트 또는 리튬 하이드록사이드를 사용할 수 있다. 상기 금속염으로는 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간염을 사용할 수 있다. 상기 망간염으로는 망간 아세테이트 또는 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있고, 상기 코발트염으로는 코발트 옥사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트를 사용할 수 있으며, 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트를 사용할 수 있다. 상기 니켈 망간염은 니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 금속염으로 망간염, 코발트염, 니켈염, 또는 니켈 망간염과 함께 불소염, 황염 또는 인염을 함께 침전시킬 수 도 있다. 상기 불소염으로는 망간 플루오라이드 또는 리튬 플루오라이드가 사용될 수 있으며, 상기 황 염으로는 망간 설��파이드 또는 리튬 설��파이드를 사용할 수 있고, 상기 인염으로는 H_3PO_4 를 사용할 수 있다. 상기 망간염, 코발트염, 니켈염, 니켈 망간염, 불소염, 황염 및 인염이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

<53> 혼합 방법은 예를 들면, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 사용할 수 있고, 이때, 리튬염 및 금속염의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지 (solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시하는 것이 바람직하다.

<54> 얻어진 혼합물을 약 400 내지 600℃의 온도에서 열처리하여 준 결정성 (semi-crystalline) 상태의 화학식 1 내지 9의 화합물 전구체 분말을 제조한다. 열처리 온도가 400℃보다 낮으면 리튬염과 금속염의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 또한 열처리하여 제조된 전구체 분말을 건조시킨 후, 또는 열처리 과정 후에 건조 공기를 블로잉(blowing)하면서 상기 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬염을 균일하게 분포시킬 수 도 있다.

<55> 얻어진 준 결정성 전구체 분말을 700 내지 900℃의 온도로 약 10 내지 15시간 동안 2차 열처리한다. 2차 열처리 온도가 700℃보다 낮으면 결정성 물질이 형성되기 어려운 문제점이 있다. 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉(blowing)하는 조건하에서 1 내지 5℃/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

<56> 이어서, 제조된 화학식 1 내지 9의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.

<57> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<58> (실시예 1)

<59> LiCoO_2 양극 활물질 분말/도전재/바인더를 94/3/3의 질량비로 측량한 후, N-메틸 피롤리돈 용매에 녹여서 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를

Al-포일 전류 집전체 위에 캐스팅한 후, 건조하고 프레싱하여 양극 활물질 층이 표면에 형성된 전류 집전체를 얻었다.

<60> 얻어진 전류 집전체를 0.1% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액에 침지하였다가 빼낸 후, 50℃ 오븐에서 10시간 동안 건조하여 리튬 이차 전지용 양극을 제조하였다. 상기 0.1% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액은, Al-이소프로폭사이드 분말 0.1 중량%를 에탄올 99.9 중량%에 용해하여 제조하였다.

<61> 제조된 양극과, 리튬 금속을 대극으로 사용하여 Ar으로 세척한(Ar-purged) 글로브 박스 내에서 코인 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트의 혼합 용액(1/1 부피비)을 사용하였다.

<62> (실시예 2)

<63> 1% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용하고, 건조 공정을 80℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<64> (실시예 3)

<65> 5% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용하고 건조 공정을 100℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<66> (실시예 4)

<67> 10% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액을 사용하고 건조 공정을 100℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<68> (실시예 5)

<69> 0.1% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액 대신 98% 테트라에틸오르토실리케이트 용액을 에탄올로 희석하여 제조된 1% 테트라에틸오르토실리케이트 에탄올 용액을 사용하고, 건조 공정을 80℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<70> (실시예 6)

<71> 0.1% Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액 대신 98% 테트라에틸오르토실리케이트 용액을 에탄올로 희석하여 제조된 1% 테트라에틸오르토실리케이트 에탄올 용액을 사용하고, 건조 공정을 100℃에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<72> (실시예 7)

<73> Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액 대신에, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 물에 첨가하여 제조한 0.1%의 알루미늄 나이트레이트 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<74> (실시예 8)

<75> Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액 대신에, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 를 물에 첨가하여 제조한 1 중량%의 알루미늄 나이트레이트 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

<76> (실시예 9)

<77> Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액 대신에, $\text{Al}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 첨가하여 제조한 3 중량%의 알루미늄 나이트레이트 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

<78> (실시예 10)

<79> Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액 대신에, $\text{Al}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 첨가하여 제조한 5 중량%의 알루미늄 나이트레이트 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

<80> (실시예 11)

<81> Al-이소프로폭사이드 에탄올 용액 대신에, $\text{Al}(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 첨가하여 제조한 10 중량%의 알루미늄 나이트레이트 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

<82> (실시예 12)

<83> 0.1 중량%의 B_2O_3 분말을 99.9 중량%의 에탄올에 용해시켜 $\text{BH}(\text{OH})_2$ 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<84> (실시예 13)

<85> 10 중량%의 B_2O_3 분말을 95 중량%의 에탄올에 용해시켜 $\text{BH}(\text{OH})_2$ 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<86> (비교예 1)

<87> LiCoO_2 양극 활물질 분말/도전재/바인더를 94/3/3의 질량비로 측량한 후, N-메틸 피롤리돈 용매에 녹여서 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를

Al-포일 전류 집전체 위에 캐스팅한 후, 건조하고 프레싱하여 리튬 이차 전지용 양극을 제조하였다.

<88> 제조된 양극과, 리튬 금속을 대극으로 사용하여 Ar으로 세척한(Ar-purged) 글로브 박스 내에서 코인 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트의 혼합 용액(1/1 부피비)을 사용하였다.

<89> 상기 실시예 2 내지 비교예 1의 방법으로 제조된 코인 전지의 충방전 속도에 따른 용량 특성을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 표면처리 층이 형성된 양극을 이용한 실시예 1의 코인 전지의 용량 특성은 저율(0.1C)에서는 비교예 1과 유사하게 나타났으나, 충방전 속도가 1C로 점차 증가할 수록 비교예 1 보다 매우 우수함을 알 수 있다.

<90> 이러한 결과를 더욱 자세히 알아보기 위하여, 충방전 속도에 따른 방전 용량 및 중간(mid point) 방전 전위를 측정하여 그 결과를 하기 표 1 내지 2에 각각 나타내었다.

<91> 【표 1】

방전 용량[mAh/g]

	0.1C	0.5C	1C
비교예 1	158	146	120
실시예 2	159	149	130

<92> 【표 2】

중간 방전 전위[V]

	0.1C	0.5C	1C
비교예 1	3.92	3.84	3.64
실시예 2	3.92	3.84	3.73

<93> 상기 표 1 내지 2에 나타난 것과 같이, 실시예 2의 전지가 고율에서 방전 용량이 높으며, 또한 중간 방전 전위가 높으므로, 우수한 전력량을 나타낼 것으로 생각된다.

<94> 아울러, 상기 실시예 2 및 비교예 1의 전지의 사이클 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 사이클 수명 특성은 4.3 내지 2.75V 사이에서 0.1C↔0.1C(1회), 0.2C↔0.2C(3회), 0.5C↔0.5C(10회), 1C↔1C(36회)의 조건으로 전류량을 변화시키며 측정하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었으며, 도 2에 나타난 결과를 보면, 실시예 2의 전지가 비교예 1의 전지보다 사이클 수명 특성, 특히 고율에서의 사이클 수명이 매우 우수함을 알 수 있다. 아울러, 실시예 1 및 3-13의 전지도 실시예 2와 유사한 결과가 나타났다.

【발명의 효과】

<95> 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극은 표면에 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 표면처리 층이 형성되어 있어, 용량 특성, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이, 특히 고율에서 우수하게 나타났다. 또한, 상기 양극을 제

조하는 방법이 매우 간단한 공정을 이용하므로 경제적으로 우수한 물성을 갖는 양극을 제조할 수 있어, 대량 생산이 용이하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

전류 집전체;

상기 전류 집전체에 도포되고, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층;

및

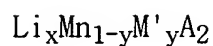
상기 양극 활물질 층위에 형성되고, 금속 하이드록사이드, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트, 금속 하이드록시카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 표면처리 층

을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극.

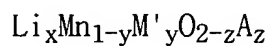
【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 리튬 화합물을 하나 이상 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극.

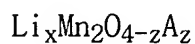
[화학식 1]



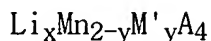
[화학식 2]



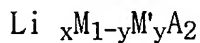
[화학식 3]



[화학식 4]



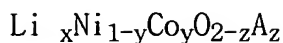
[화학식 5]



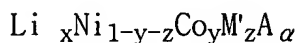
[화학식 6]



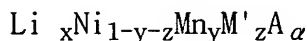
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 <$

$\alpha \leq 2$ 이고, M은 Ni 또는 Co이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y,

La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U,

Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하

나 이상의 원소이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd,

Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm,

Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이

며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.)

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 표면처리 층은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극.

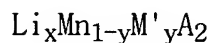
【청구항 4】

양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 조성물을 전류 집전체에 코팅하고;
상기 코팅된 전류 집전체를 금속 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고;
얻어진 전류 집전체를 건조하는
공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극의 제조 방법.

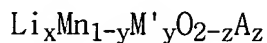
【청구항 5】

제 4 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 리튬 화합물을 하나 이상 포함하는 것인 제조 방법.

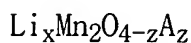
[화학식 1]



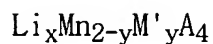
[화학식 2]



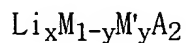
[화학식 3]



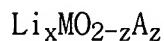
[화학식 4]



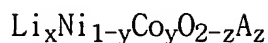
[화학식 5]



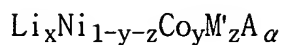
[화학식 6]



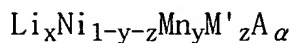
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 <$

$\alpha \leq 2$ 이고, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, B는 Ni 또는 Co이다.)

【청구항 6】

제 4 항에 있어서, 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액에서 금속은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

【청구항 7】

제 4 항에 있어서, 상기 금속 유기 용액 또는 금속 수용액의 농도는 0.1 내지 50%인 제조 방법.

【청구항 8】

제 4 항에 있어서, 상기 건조 공정은 상온 내지 200℃에서 1 내지 20시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

【도면】

